

<特開昭48-75637>

JP48-75637

Patent Assignee; Nippon Oilseal Technical CO., LTD.

Title of the Invention: Curable photosensitized material

CLAIM:

A curable photosensitized material, which comprises prepolymer containing photopolymerizable ethylenic unsaturated bond or unsaturated polyester, arylamine and alkylhalide and still changes its color by being exposed to light.



# 特 許 願 出

昭和47年1月14日

特許庁長官

井土 武久 殿

コウカセイカンゴウサツ

硬化性感光材料

1. 発明の名称

2. 発明者

住(所) 神奈川県横浜市都筑区新町4丁目5番1号  
氏 名 井土 武久 殿 (ほか2名)

3. 特許出願人

住 所 東京都港区芝大門1丁目12番15号  
氏 名 (438) 日本オイルセール工業株式会社  
(国 籍) 代 表 者 藤 正 吾

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区内神田5の17の8 小山ビル605号室  
氏 名 (6600) 弁理士 吉 田 俊 夫  
電話 (03) 266-9039

5. 添付書類の目録

- |           |     |
|-----------|-----|
| (1) 明 細 書 | 1 通 |
| (2) 図 面   | 1 通 |
| (3) 願書副本  | 1 通 |
| (4) (委任状) | 1 通 |



方式 ②  
特 許 庁

① 日本国特許庁

## 公開特許公報

⑪特開昭 48-75637

⑬公開日 昭48.(1973) 10.12

⑫特願昭 47-5911

⑭出願日 昭47.(1972) 1.14

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号

⑮日本分類

6660 48	25(A)A27
6653 45	26(B)B0
6348 45	26(B)E132
6348 45	26(B)E162.1
6556 45	26(B)E112
6348 45	26(B)B51
6348 45	26(B)C51
7009 45	26(B)X162.1
6653 45	26(B)A221
7144 48	24 C01

### 明 細 書

1. 発明の名称

硬化性感光材料

2. 特許請求の範囲

光重合性のエチレン性不飽和結合を有するポリボリマーまたは不飽和ポリエステル、アリアルアミンおよびアルキルハライドを含有してなる光照射により変色する硬化性感光材料。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、硬化性感光材料に関する。更に詳しくは、光照射により変色する硬化性感光材料に関する。

光重合性を有する化合物(重合体を含む)および光重合開始剤を含有する種々の硬化性感光材料が従来から知られている。これらの硬化性感光材料の硬化は、活性光線、一般には紫外線を用いることにより行われているが、その硬化を確認する方法として顕微鏡の使用あるいは指触などの手段がとられている。しかしながら、これらの方法では、硬化の適正な時点を迅速に確認することがで

きなかつたり、硬化の確認に供された試料はもはや製品として使用するには商品価値に欠けるなどの懸念があつた。本発明は、硬化性感光材料の硬化を確認する方法として、感光材料の硬化時における性状の変化をその確認手段として利用するべく種々検討の結果、アリアルアミンおよびアルキルハライドを光重合開始剤として用い、その硬化時における変色性を利用することが極めて有効であることを見出した。

アリアルアミンおよびアルキルハライドよりなる発色剤は、いわゆるフリーラジカル写真において用いられている。フリーラジカル写真は、これらの発色剤をフィルム基質を形成する重合体の溶液中に溶解させ、この溶液からフィルムを形成させ、形成されたフィルム感光材料を露光させると発色剤中のアルキルハライドからフリーラジカルが発生し、これがアリアルアミンと反応して発色し、直接画像が形成される仕組みになっている。ここでは、これらの発色剤はあく迄も発色剤としてのみ働き、他の作用を有しない。従つて、フィルム

△の露光部分をフィルム形成重合体の溶媒で処理すると、露光部分は溶媒に再び溶解する。

ところで、フリーラジカル写真において発色剤として用いられているアリアルアミンとアルキルハライドの組合せが、光重合性のエチレン性不飽和結合を有するプレポリマーまたは不飽和ポリエステルを主成分とする硬化性感光材料の光重合開始剤として用い得ることが見出され、同時にこれらが本来有する発色性が感光材料の硬化時にも現われるので、光照射による感光材料の変色によつて硬化を確認することができるとも見出された。従つて、本発明は光照射により変色する硬化性感光材料に係り、この硬化性感光材料は、光重合性のエチレン性不飽和結合を有するプレポリマーまたは不飽和ポリエステル、アリアルアミンおよびアルキルハライドを含有してなる。

感光材料の主成分を構成する光重合性のエチレン性不飽和結合を有するプレポリマーは、分子中に光重合性のエチレン性不飽和結合を有する化合物で光重合開始剤共存下での光照射により光重合

性化合物としてはビスフェノールA、グリシドなどが、不飽和ポリカルボン酸としてはマレイン酸、フマル酸などが、また飽和ポリカルボン酸としてはコハク酸、アジピン酸、セバシン酸などが用いられる。

アリアルアミンとしては、例えばジフェニルアミン、p-アミノジフェニルアミン、m-ヒラケトン、チオミヒラケトン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、アニリン、o-トルイジン、o-クロルアニリン、o-ブロムアニリン、トリアミノトリフェニルカルビノールなどのフリーラジカル写真の発色剤として用いられているアリアルアミンがいずれも用いられる。また、アルキルハライドとしては、四塩化炭素、四臭化炭素、ヨードホルム、ヘキサクロルエタンなどが用いられる。これらのアリアルアミンおよびアルキルハライドは、いずれも単独または混合して使用することができ、それぞれ感光材料100重量部に対し約0.1～1.5重量部程度の割合で用いられ、硬化時の変色による発色の程度はこれら

して硬化するものであり、かかる化合物として例えばβ-ビニロキシエチルアクリレート、β-ビニロキシエチルメタクリレート、β-ビニロキシエチルクロトネート、β-ビニロキシエチルソルベートなどの単独または共重合体、1,2-ブタジエンオリゴマー、エポキシ化合物(樹脂)-アクリル酸、-メタクリル酸、-クロトン酸、-ヒドロキシアルキルアクリレート、-ヒドロキシアルキルメタクリレート反応生成物およびそれらのウレタン化合物、ジアリルフタレート樹脂などが用いられる。

感光材料の主成分として光重合性のエチレン性不飽和結合を有する不飽和ポリエステルが同様に用いられるが、かかる不飽和ポリエステルとしてポリオール(ジエポキシイド、水酸基含有モノエポキシイドの如きポリオール形成性化合物を含む)と不飽和ポリカルボン酸または不飽和ポリカルボン酸の一部を飽和ポリカルボン酸で置換したものとの脱水縮合反応生成物が用いられる。ポリオールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコールなどが、ポリオ

の濃度によつて支配される。アリアルアミンとアルキルハライドとは、一般に重量比で1:5～5:1程度の割合で用いられるが、例えばその割合が1:2～2:1の範囲では特に異なつた結果は得られない。

本発明の硬化性感光材料は、このような光重合性のエチレン性不飽和結合を有するプレポリマーまたは不飽和ポリエステル、アリアルアミンおよびアルキルハライドを含有してなるが、更にこれに溶媒化合物を添加することもできる。かかる溶媒化合物として、一般に用いられているアセトン、メチルエチルケトン、トルエンの如き不活性有機溶媒を用いることもできるが、光重合性化合物を溶媒化合物として用いることが好ましい。溶媒化合物が存在しないと、感光材料組成物の硬化ならびに変色は行われるものの、組成物の粘度が高かつたり、また粘度の調整が困難であつたりして、組成物を塗布したりする場合の作業性が悪く、硬化速度もあまり大きくはない。光重合性化合物を溶媒化合物として感光材料組成物を調製すると、

これらの懸点がいずれも改善されるばかりではなく、溶媒化合物自体も光照射によつて硬化するので、通常の溶媒の如くに揮散することもない。かかる光重合性化合物としてアルキルアクリレート、ヒドロキシアルキルアクリレート、モノまたはポリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートならびにこれらに対応するメタクリレート、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、ソルビン酸、イタコン酸などの $\alpha,\beta$ -不飽和カルボン酸のアルキルエステルまたはアリルエステル、酢酸ビニル、スチレン、ジビニルベンゼン、 $\gamma$ -ビニルピロリドンなどが用いられる。そして、一般には光重合性 $\alpha,\beta$ -不飽和カルボン酸エステル、好ましくは多官能性アクリレートまたは $\gamma$ -ビニルピロリドンが用いられる。

前述のプレポリマーとして、市販品それ自体を使用することは勿論可能であるが、プレポリマーを合成してそれを感光材料の1成分として用いる場合には、光重合性化合物をこの合成反応の溶媒として用いることもできる。光重合性化合物を、

例えば $\beta$ -ビニロキシエチルアクリレートの重合反応、エポキシ化合物(樹脂)とアクリル酸との付加反応、エポキシ化合物(樹脂)-アクリル酸反応生成物とポリイソシアネートとのウレタン化反応などの溶媒として用いた場合、光重合性化合物自身は単なる反応溶媒としてのみ働き、合成反応には直接関与しない。そして、得られたプレポリマーと光重合性化合物とを含有する組成物を、そのまま本発明に係る硬化性感光材料の硬化性成分として使用できるので好都合である。

このように、光重合性化合物を硬化性感光材料に添加することにより硬化は一層促進されるが、通常用いられている重合開始剤、例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、 $\beta$ -エチルアンズラキノン、 $\beta$ -第3ブチルアンズラキノン、ベンゾフェノン、アセトフェノンなどを添加しても感光材料の硬化はやはり促進される。

本発明では、重合開始剤として公知ではあるがその光重合効果が弱く、それ単独では殆んど実用

に供されていないアルキルヘライドを、それ自体では光重合作用を示さないアリアルアミンと組合せることにより、充分に実用的な速度で感光材料の硬化を行ない得るものであり、しかも未硬化の感光材料は着色剤が添加されない限り無色乃至淡色のワニスであるのに対し、光照射による硬化物は着色しているので、その製色の時点を肉眼で観察することにより容易に感光材料の硬化を確認することができる。

本発明に係る硬化性感光材料は、塗料、板ガラスの着色接合剤などとして有効に利用される。そして、重合開始剤でもある変色剤の各成分、即ちアリアルアミンとアルキルヘライドとして種々の化合物を選択し、それらを種々組合せることによつて種々に着色された硬化物をそこに得ることができる。着色硬化物は、フリーラジカル写真における発色画像とは異なり、もはや一般の溶媒には不溶性である。

次に実施例について本発明を説明する。

#### 実施例1

$\beta$ -ビニロキシエチルアクリレート60gをトリメチロールプロパントリアクリレート35gに溶かし、溶液の温度を10℃に保ちながら三フツ化ホウ素エーテル錯化合物1mgを加えると、カチオン重合反応が起り、これを10~50℃の間の温度に保ちながら1時間重合させると、粘度120ポイズ(25℃)を示すポリ- $\beta$ -ビニロキシエチルアクリレートとトリメチロールプロパントリアクリレートを含有する組成物が得られた。

得られた組成物80部(重量、以下同じ)にそれぞれ1部の $\gamma,\gamma$ -ジエチルアユリンと四氯化炭素とを加えて無色の硬化性感光材料を調製し、この感光材料を銅板上に約30 $\mu$ の厚さに塗布し、これを500W超高圧水銀灯で30cmの距離から光照射すると、感光材料は約5秒で硬化し、その色調は深緑色に変化した。

#### 実施例2

市販フタジエンオリゴマー(分子量約1000、NIBBO PB B-1000)25gに、エチレングリコールジアクリレート5gおよびヒドロキノン

モノメタルエーテル10部を加えて組成物を調製した。

得られた組成物30部にN,N-ジエチルアニリン1部と四臭化炭素0.5部を加えて粘度1.5ポイズ(25℃)を示す無色の硬化性感光材料を調製し、以下実施例1と同様に光照射すると、感光材料は約5秒で硬化し、その色調は深緑色に変化した。

#### 実施例3

エポキシ樹脂(アラルダイトGY-280、エポキシ当量280)350部をトリエタレングリコールジアクリレート150部に溶かし、これにアクリル酸90部(125モル)、反応触媒としてのトリエチルアミン5部および熱重合禁止剤としてのヒドロキノン50部を加え、100~110℃で3時間反応させると、粘度53ポイズ(25℃)を示すエポキシ樹脂-アクリル酸反応生成物とトリエタレングリコールジアクリレートを含む組成物が得られた。

得られた組成物20部にそれぞれ1部のN,N-

ジエチルアニリンと四臭化炭素を加えて淡黄色の硬化性感光材料を調製し、以下実施例1と同様に光照射すると、感光材料は約5秒で硬化し、その色調は深緑色に変化した。また、この感光材料をガラス板に塗布し、更にこれにガラス板を重ねさせた後1秒間光照射すると、ガラス板同士が接着されると同時に感光材料の色調は深緑色に変化した。

#### 実施例4

市販不飽和ポリエステル(分子量約2000、東洋インキKK製LR-1844)70部に、トリメタロールプロペントリアクリレート30部およびヒドロキノンモノメタルエーテル10部を加えて組成物を調製した。

得られた組成物10部にそれぞれ0.5部のN,N-ジエチルアニリンおよび四臭化炭素を加えて粘度75ポイズ(25℃)を示す淡黄色の硬化性感光材料を調製し、以下実施例1と同様に(ただし、銅板の代りにブリヤ板が用いられた)光照射すると、感光材料は約50秒で硬化し、その色調は深緑色に変化した。

#### 実施例5

表

実施例	組成物(部)	アールアミン		四臭化炭素		硬化時間(秒)	色調	
		名称	部	式	部		硬化前	硬化後
6	10	トリアミノトリアエタノール	0.5	OB <sub>2</sub>	0.5	5	淡褐色	深緑色
7	"	ミヒラーケトン	"	"	"	5	淡青色	"
8	"	チオミヒラーケトン	"	"	"	"	淡褐色	深青色
9	20	N,N-ジメチルアニリン	1.0	"	1.0	"	淡黄色	深緑色
10	"	トリアミノトリアエタノール	"	"	"	"	"	赤色
11	10	オクローン	0.5	"	0.5	5	"	緑色
12	"	N,N-ジエチルアニリン	0.5	OB <sub>2</sub>	"	"	"	緑色
13	"	"	"	OB <sub>2</sub>	"	2	"	深緑色

#### 実施例14

実施例3で用いられた組成物20部にそれぞれ1部のN,N-ジエチルアニリンとヨードホルムを加えて淡黄色の硬化性感光材料を調製し、以下実施例1と同様に光照射すると、感光材料は約7秒で硬化し、その色調は緑色に変化した。

#### 実施例15

β-ピロロキシンエチルクロトネート50部をトルエン100部に溶かし、溶液の温度を30~

市販変色エポキシ樹脂(昭和化学工業KK製リポキシ樹脂)10部にそれぞれ1部のN,N-ジエチルアニリンおよび四臭化炭素を加えて淡褐色の硬化性感光材料を調製し、以下実施例1と同様に(ただし、銅板の代りに紙が用いられた)光照射すると、感光材料は約30秒で硬化し、その色調は深緑色に変化した。

#### 実施例9~13

実施例3で得られた組成物に種々のアールアミンおよび四ハロゲン化炭素を加えて硬化性感光材料を調製し、以下実施例1と同様に(ただし、銅板の代りにガラス板が用いられた)光照射し、感光材料の硬化時間を測定し、またその色調の変化を観察した。

得られた結果は、次の表に要約される。ただし、実施例13では、硬化性感光材料の1成分としてベンゾインエチルエーテル0.5部が更に添加されている。

(以下空白)

40℃に保ちながらこれに三フッ化ホウ素エーテル錯化合物1mℓを加え、1時間反応させた。反応終了後、反応混合物を冷却したローヘキサン1ℓに注ぐと、粘度37ポイズ(20℃)を有するオリゴマー状ポリ-β-ビニロキシエチルクロトネートが得られた。

得られたオリゴマー20部に、熱重合禁止剤としてのヒドロキノンモノメチルエーテル0.05部、N,N-ジエチルアニリン1部および四臭化炭素0.5部を加えて淡黄色の硬化性感光材料を調製し、以下実施例1と同様に光照射すると、感光材料は約15秒で硬化し、その色調は深緑色に変化した。

#### 実施例15

エポキシ樹脂(アラルデイトGX-260、エポキシ当量200)100gに、2-ヒドロキシエチルアクリレート29g(0.25モル)、メチルエチルアンモニウムアイオダイド2gおよびヒドロキノンモノメチルエーテル0.1gを加え、100℃で3時間反応させた。粘度39.5ポイズ

同様に(ただし銅板の代りにガラス板が用いられた)光照射すると、感光材料は約2秒で硬化し、その色調は紫色に変化した。

代理人

弁護士 吉田 俊 夫

明 昭48-75637(5)

(25℃)を有する粘性液状の反応生成物が得られた。

この反応生成物10部にそれぞれ0.2部のベンゾインエチルエーテル、N,N-ジメチルアニリンおよび四臭化炭素を加えて淡黄色の硬化性感光材料を調製し、以下実施例1と同様に(ただし銅板の代りにガラス板が用いられた)光照射すると、感光材料は約2秒で硬化し、その色調は深緑色に変化した。

#### 実施例17

エポキシ樹脂(アラルデイトGX-260)100gに、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート33.5g(0.25モル)、メチルトリエチルアンモニウムアイオダイド2gおよびヒドロキノンモノメチルエーテル0.1gを加え、100℃で3時間反応させた。粘度7.2ポイズ(25℃)を有する粘性液状の反応生成物が得られた。

この反応生成物10部にそれぞれ0.2部のN,N-ジエチルアニリンおよび四臭化炭素を加えて淡黄色の硬化性感光材料を調製し、以下実施例1と

#### 6 前記以外の発明者

フナワシジロウシヤ

居所 神奈川県横浜市旭区新町4丁目5番1号

氏名 伊 藤 太 郎

居所 同所

氏名 岡 崎 新 治

手 続 補 正 書 (自発)

昭和47年2月16日

特許庁長官 井 土 武 久 殿

1 事件の表示

昭和47年特許願第5911号

2 発明の名称

硬化性感光材料

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (438) 日本オイルシール工業株式会社

4 代 理 人

住 所 東京都千代田区内神田3の17の8 小山ビル505号室

氏名 (6600) 弁護士 吉 田 俊 夫

電話 (03) 256-9529 番

5 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄

6 補正の内容

別紙のとおり

特開 昭48-75837(8)

特許請求の範囲

光重合性のエチレン性不飽和結合を有するブ  
レポリマーまたは不飽和ポリエステル、アリー  
ルアミンおよびアルキルハライドを含有してな  
る光照射により変色する硬化性感光材料。

